



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

BIOHIILEN KÄYTTÖ KOKSIN RAAKA-AINEENA

Eetu Hoikkaniemi

PROSESSITEKNIIKAN TUTKINTO-OHJELMA

Kandidaatintyö

Maaliskuu 2020

TIIVISTELMÄ

Biohiilen käyttö koksen raaka-aineena

Eetu Hoikkaniemi

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2020, 29 s.

Työn ohjaajat yliopistolla: TkT Eetu-Pekka Heikkinen, DI Aki Koskela

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on esitellä biomassasta valmistettujen biohiilten soveltuvuutta terästeollisuudessa käytettävän metallurgisen koksen raaka-aineeksi. Koksen valmistuksessa normaalisti käytettävän kivihiilen mahdollinen korvaus bioperäisillä raaka-aineilla vähentäisi ympäristölle haitallisten hiilidioksidipäästöjen syntymistä, mikä edesauttaisi osaltaan kasvihuoneilmiön torjumista.

Työssä pyrittiin selvittämään, millaisia erilaisia biohiiliä olisi mahdollista käyttää koksen valmistuksessa, sekä miten biohiilen käyttö raaka-aineena vaikuttaa koksen kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Työ suoritettiin kirjallisuuskatsauksena, ja siinä käsitellään pääasiassa eri tahojen suorittamia laboratoriomittakaavan tutkimuksia aiheeseen liittyen.

Työssä havaittiin, että biomassasta pyrolysoimalla valmistetun biohiilen käyttö koksen raaka-aineena on mahdollista, mutta lisäyksen vaikutus koksen ominaisuuksiin on osittain negatiivinen. Työssä käsitellyissä tutkimuksissa koksen mekaaninen lujuus heikkeni lisätyn biohiilen takia, joka johtui osittain pienenevästä fluiditeetista sekä lisääntyvästä reaktiivisuudesta. Myös valmistettujen biokoksen mikrorakenteissa havaittiin epätasaisuuksia. Toisaalta biohiililisäyksellä havaittiin olevan selkeä positiivinen vaikutus koksista aiheutuviin päästöihin. Käytön laajentaminen teolliseen mittakaavaan vaatii selkeästi vielä lisää tutkimusta ja testauksia.

Asiasanat: biohiili, koksi, biomassa, pyrolyysi

ABSTRACT

Use of biochar in coke production

Eetu Hoikkaniemi

University of Oulu, Degree Programme of Process Engineering

Bachelor's thesis 2020, 29 pp.

Supervisors at the university: D.Sc. (Tech.) Eetu-Pekka Heikkinen, M.Sc. (Tech.) Aki Koskela

The purpose of this bachelor's thesis is to determine the applicability of biomass-based biochar as a raw material for metallurgical coke used in the steel industry. The potential replacement of coal, which is normally used in the production of coke, with bio-based raw materials would reduce the formation of environmentally harmful carbon dioxide emissions, thus contributing to the fight against the greenhouse effect.

In this work it was found out what kind of biochar could be used in the production of coke and how the usage of biochar affects to the chemical and physical properties of coke. The work was carried out as a literature review and it mainly deals with some laboratory-scale studies related to the subject.

It was found in the work that the usage of biochar produced by pyrolysis of biomass as a raw material for coke is possible, but the effect of the addition on the coke properties is partly harmful. The mechanical strength of the coke was reduced in the studies investigated in the work due to the added biochar, which was partly due to the decreasing fluidity of the coking blend and increasing coke reactivity. Microstructures of the produced biocoke also showed irregularities. On the other hand, the usage of biochar was found to have a clear positive effect on coke emissions. Extending the usage to industrial scale clearly requires more research and testing.

Keywords: biochar, coke, biomass, pyrolysis

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO.....	5
2 KOKSI.....	6
2.1 Koksen valmistus	6
2.2 Koksilta vaadittavat ominaisuudet	7
3 BIOHIILI.....	9
3.1 Biohiilen raaka-aineet.....	10
3.2 Biohiilen valmistus.....	10
4 BIOHIILEN KÄYTTÖ KOKSISSA.....	14
4.1 Kaupallisen brasilialaisen biohiilen käyttö koksissa	14
4.2 Bioetanolituotannosta saatavan ligniinin käyttö koksissa	16
4.3 Kraft-ligniinin ja puuhiilen käyttö koksissa	17
4.4 Demineralisoidun ligniinin käyttö koksissa ja sidosaineiden vaikutus biokoksin ominaisuuksiin.....	18
4.5 Maissin käyttö sintrauskoksissa	20
4.6 Mäntybiomassan käyttö koksissa ja lämmitysnopeuden vaikutus biokoksin fluiditeettiin	22
5 YHTEENVETO	24

LÄHDELUETTELO

1 JOHDANTO

Teräs on monipuolisten ominaisuuksiensa vuoksi yksi tärkeimmistä ja käytetyimmistä rakennemateriaaleista. Suurin osa teräksestä valmistetaan rautamalmipohjaisesti raakaraudasta. Raakaraudan valmistus tapahtuu masuuneissa, joissa rautamalmin sisältämät rautaoksidit pelkistetään metalliseksi raudaksi. Pelkistiminä käytetään erilaisia fossiilisia polttoaineita, joista tärkein on kivihiilestä valmistettava koksi. (Suopajarvi et al. 2013, s. 512) Pelkistysprosessi on mittava hiilidioksidipäästöjen aiheuttaja, ja näiden päästöjen vähentäminen onkin avainasemassa pyrittäessä saavuttamaan Euroopan Unionin asettamia ympäristötavoitteita, joiden mukaan jopa 80 % kasvihuonekaasupäästöistä olisi vähennettävä vuoteen 2050 mennessä. (Mandova et al. 2018, s. 231)

Yksi mahdollisuus päästöjen alentamiseksi on koksen sisältämän kivihiilen korvaaminen ympäristöystävällisillä ja uusiutuvilla energianlähteillä, kuten esimerkiksi biomassapohjaisella biohiilellä, joka on hiilipitoisuudeltaan sopiva korvaamaan fossiilisia polttoaineita metallurgisissa prosesseissa. Terästeollisuudessa onkin suunnattu viime aikoina tutkimuksia tälle alueelle. Biohiilen ja koksen väliset eroavaisuudet tietyissä fysikaalisissa ja kemiallisissa ominaisuuksissa aiheuttavat kuitenkin omat haasteensa biohiilen käytölle. (Ye et al. 2019, s. 3931)

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on kartoittaa kirjallisuuskatsauksen muodossa erilaisten biomassoista pyrolysoimalla valmistettujen biohiilten soveltuvuutta koksen raaka-aineeksi. Pääasiallisina huomionkohteina ovat biohiilten vaikutukset koksen ominaisuuksiin sekä potentiaaliset lisäysmäärät. Myös biomassojen saatavuutta tarkastellaan.

2 KOKSI

Koksi on orgaaninen materiaali, jota valmistetaan kivihiilestä. Sen teollinen valmistus tapahtuu korkeissa lämpötiloissa erityisissä uuneissa, koksipattereissa. Koksi on väriltään mustaa tai hopeanharmaata, huokoista ainetta. Koksaukseen käytetään vain ominaisuuksiltaan oikeanlaisia kivihiiliseoksia, jotka ovat riittävän bitumipitoisia sekä sisältävät ainoastaan sallitut määrät epäpuhtauksia. Koksia käytetään terästeollisuudessa pääasiallisesti raakaraudan valmistukseen masuuneissa, mutta sitä käytetään myös muissa pelkistysprosesseissa, esimerkiksi kromiittirikasteen pelkistämiseen ferrokromiksi. Masuuniprosessissa käytettävän koksen palakoko on yleensä noin 40-80 mm, ja sen tulee olla riittävän lujaa sekä kiinteää. (Gray 1989, s. 286; Teräskirja 2014, s. 30, 42)

2.1 Koksen valmistus

Koksausprosessi tapahtuu koksipattereissa, jotka voivat sisältää jopa yli sata erillistä koksivuunaa. Koksivuunit ovat 12-18 m pitkiä, 4-8 m korkeita ja 400-600 mm leveitä suorakaiteen muotoisia rakennelmia, jotka kuumennetaan koksauksen aikana jopa 1300 °C:n lämpötilaan. Uunit on valmistettu teräksestä ja vuorattu korkeita lämpötiloja kestäväillä tiilillä. Uunien välissä on lämmitysseinät, joiden lämmityshormeissa kulkee kuuma kaasu, joilla uuneja lämmitetään. (Gray 1989, s. 288-289) Koksausprosessi tapahtuu sykleissä; uunit panostetaan ja tyhjenetään vuorotellen. Yksittäisen uunin koksausaika voi kestää jopa 20 tuntia riippuen uunin koosta. Jauhettu kivihiiliseos panostetaan uunin yläosasta. Lämpö siirtyy hormoneista uunin tiiliseinien kautta panokseen. Lämpötilassa 375-475 °C kivihiili muodostaa plastisen kerroksen koksivuunin seinustalle. Tämä plastinen kerros etenee jatkuvasti kohti kivihiilipanoksen keskustaa samalla kun lämpötila nousee. Lämpötilavälillä 475-600 °C alkaa uunissa muodostua aromaattisia hiilivetyjä sekä tervaa, jotka jähmettyvät puolikoksiksi. Uunin yhä lämmitessä koksi alkaa vähitellen saavuttaa lopullisen muotonsa. Lämpötilassa 600–1100 °C koksi kutistuu, ja se saavuttaa huokoisen rakenteensa osan koksaaskaasusta jäädessä sen sisälle. Valmis koksi työnnetään uunin päätyluukusta punahehkuisena työntökoneella ulos, jonka jälkeen se joko märkä- tai kuivajähdytetään vedellä tai typpikaasulla ja lajitellaan seulomalla. (Teräskirja 2014, s. 30; Davis & Hower 2012, s. 770)

2.2 Koksilta vaadittavat ominaisuudet

Masuuniprosessiin syötettävältä koksilta vaaditaan useita erilaisia lujuuteen sekä reaktiivisuuteen liittyviä ominaisuuksia. Tärkeimpiä näistä ovat 1) toimia tukirakenteena, jonka läpi sekä sula rauta, kuona että kaasut pääsevät liikkumaan, 2) toimia lämmöntuottajana, 3) tuottaa pelkistyskaasuja rautaoksidien pelkistykseen, 4) hiilettää pelkistetty rauta sekä 5) suodattaa noki ja pöly. Koksi on masuunin raaka-aineista ainoa, joka säilyy kiinteässä olomuodossa sulamisvyöhykkeenkin alapuolella, jopa yli 2000 asteen lämpötiloissa hormien läheisyydessä. (Geerdes et al. 2015, s. 43-44)

Yksi tärkeä ominaisuus määritettäessä koksen reaktiivisuutta on sen huokoisuus. Se kertoo aktiivisen pinta-alan määrän koksissa. Esimerkiksi yhdessä kilogrammassa koksia on noin 40 m² aktiivista pinta-alaa, josta vain murto-osa on koksipartikkelien pinnalla. Myös koksen raekoko on huomioon otettava asia. Koksen maksimiraekoolle masuuniprosessissa ei ole olemassa tarkkoja rajoituksia, mutta halkaisijaltaan noin 45-60 mm keskikoko on suositeltava. Yleensä raekooltaan liian pieni koksi erotellaan ajamalla se perättäisten seulojen läpi. Myös liian suurten koksipartikkeleiden murskaaminen ennen masuuniprosessiin syöttöä on mahdollista. Mekaaninen lujuus on erittäin tärkeä ominaisuus koksille varsinkin masuunin niillä alueilla, joilla esiintyy kitkaa sekä sortumia. Mekaanisen kuorman lisäksi sulamisvyöhykkeellä ja sen alapuolella on huomattava terminen ja kemiallinen kuorma. Jos koksi on mekaanisesti liian heikkoa, voi sen murtuminen johtaa koksipalasten kasaantumiseen sekä kaasujen ja panoksen kulkeutumisen heikkenemiseen. Lisäksi hienojakoinen aines voi tukkia masuunin hormoneja. Koksen reaktiivisuus on monen osatekijän summa. Edellä mainitut huokoisuus, raekoko sekä esimerkiksi lämpötila ja koksissa käytetyt kivihiililaadut vaikuttavat sen reaktiivisuuteen. Käytännössä reaktiivisuudella tarkoitetaan koksen kykyä reagoida hapettavien kaasujen, hapen sekä hiilidioksidin kanssa. Myös sähkönjohtokyky on koksilta vaadittava ominaisuus varsinkin valokaariuuniprosessissa. (Andrei & Constantin 2015, s. 2-3)

Vaikka koksen rakenteelle ja ominaisuuksille on useiden vaihtelevien tekijöiden, kuten erilaisten prosessien ja käyttökohteiden, takia vaikea määrittää tarkkoja vaatimuksia, on joitain yleisiä rajoituksia saatavilla. Koksen koostumukseen kuuluvien epäpuhtauksien määrät on pidettävä alhaisena, jotta pelkistämiseen käytössä oleva hiilimäärä olisi

mahdollisimman korkea. Masuuniprosessiin syötettävässä koksissa tulisi olla tuhkaa 8-12 %, rikkiä 0,5-0,9 %, fosforia 0,02 – 0,06 % ja alkaleja alle 0,3 %. Koksen kosteusprosentti vaihtelee välillä 1-6 %, ja erityisesti masuunikaasun puhdistukseen vaikuttava haihtuvien komponenttien osuus tulisi olla alle 1,0 %. Fysikaalisista ominaisuuksista otetaan huomioon yleensä seulomalla mitattavan koksen koon lisäksi erilaisia standardisoituja reaktiivisuuden ja vahvuuteen liittyviä testiarvoja, kuten CRI (Coke Reactivity Index) ja CSR (Coke mechanical Strength after Reaction), jotka on kuvattu standardissa ASTM D5341/D5341M. CRI-testissä mitataan 1100 °C:ssa kahden tunnin aikana kaasuuntuvan koksen määrää. Tämän testin jälkeen tehtävä CSR-testi puolestaan mittaa koksen jälkilujuutta. Pääsääntönä pidetään, että hyvälle koksille CRI-luku on alhainen ja CSR-luku korkea. Euroopassa käytettävälle koksille CSR-arvon tulisi olla yli 60 ja CRI-arvon 20-30. Näiden lisäksi koksille tehdään erilaisia mekaanista lujuutta mittaavia rumputestejä, kuten MICUM, IRSID, ASTM D3402 ja JISK2151. (Díez et al. 2002, s. 390-391)

3 BIOHIILI

Biohiili on orgaaninen materiaali, jota valmistetaan biomassasta. Biohiilen valmistukseen käytettävän biomassan raaka-aineita voivat olla esimerkiksi puun eri osat tai viljelykasvit. Biohiilen valmistus tapahtuu kuumentamalla biomassaa suljetussa tilassa joko hapettomissa tai vähähappisissa olosuhteissa. Erilaisia valmistusmenetelmiä ovat esimerkiksi torrefiointi, kaasutus, HTC-menetelmä eli biomassan hydroterminen käsittely, nopea pyrolyysi sekä hidas pyrolyysi. Hidas pyrolyysi on yksi käytetyimmistä menetelmistä biohiilen valmistuksessa. Biohiilen koostumuksessa on valmistukseen käytetystä biomassasta ja valmistusmenetelmästä riippuen eroavaisuuksia koksen koostumukseen (Taulukko 1). Koska biohiili sisältää yleensä vähemmän hiiltä ja enemmän kosteutta ja haihtuvia komponentteja kuin koksi, sitä ei pystytä suoraan käyttämään koksen täydellisenä korvaajana pelkistysprosesseissa. Myös hieman alhaisempi lämpöarvo vaikuttaa biohiilen käyttöön koksen korvaajana. (Ye et al. 2019, s. 3931-3933; Lehmann & Joseph 2009, s. 1)

Taulukko 1. Eri biomassoista valmistettujen biohiililaatujen ominaisuuksia verrattuna koksiin ja kivihiileen sekä raakaan biomassaan (kraft-ligniini) (muokattu lähteistä Ye et al. 2019, Suopajarvi et al. 2017a).

Ominaisuus	Biohiili			Biomassa	Koksi	Kivihiili
	Akaasia	Eukalyptus	Vehnänkorsi	Kraft-ligniini		
Kemiallinen analyysi (massa-%)						
Haihtumaton hiili	79.6	86.3	74.80	32.9	85-88	50-55
Haihtuvat komponentit	15.9	12.4	4.75	66.4	1-3	15-30
Tuhka	4.3	1.3	20.45	0.7	> 10	8-11
Kosteus	9.59	8.1	7.5	-	2-4	7.25
Rikki	0.07	0.02	0.083	1.94	0.7-1.2	0.6-0.8
Lämpöarvo (kcal/kg)	6635	5963	6550	-	6500-7200	5495-9478
Tuhkan koostumus						
SiO ₂	30	42.3	30.09	12.6	40-50	46-64
CaO	46.2	23.8	4.80	3.0	2-10	0.9-4.7
Al ₂ O ₃	7.2	10.2	1.67	3.4	30-35	17.4-29.9
Fe ₂ O ₃	4.3	4.1	1.01	1.1	8.13	7.6-14.6
MgO	1.6	3.6	5.09	10.5	1-2	1.1-3.2
K ₂ O	3.6	4.3	32.60	5.7	0.6	1.0-3.4
Na ₂ O	0.69	1.7	13.24	24.4	0.4	0.2-1.0
Huokoisuus (%)	54.4	43.5	-	-	16.6	-
Ominaispinta-ala (m²/g)	43	28	25.1	-	4.4	-
Irtotiheys (g/cm³)	1.79	1.53	1.68	-	2.01	1.72

3.1 Biohiilen raaka-aineet

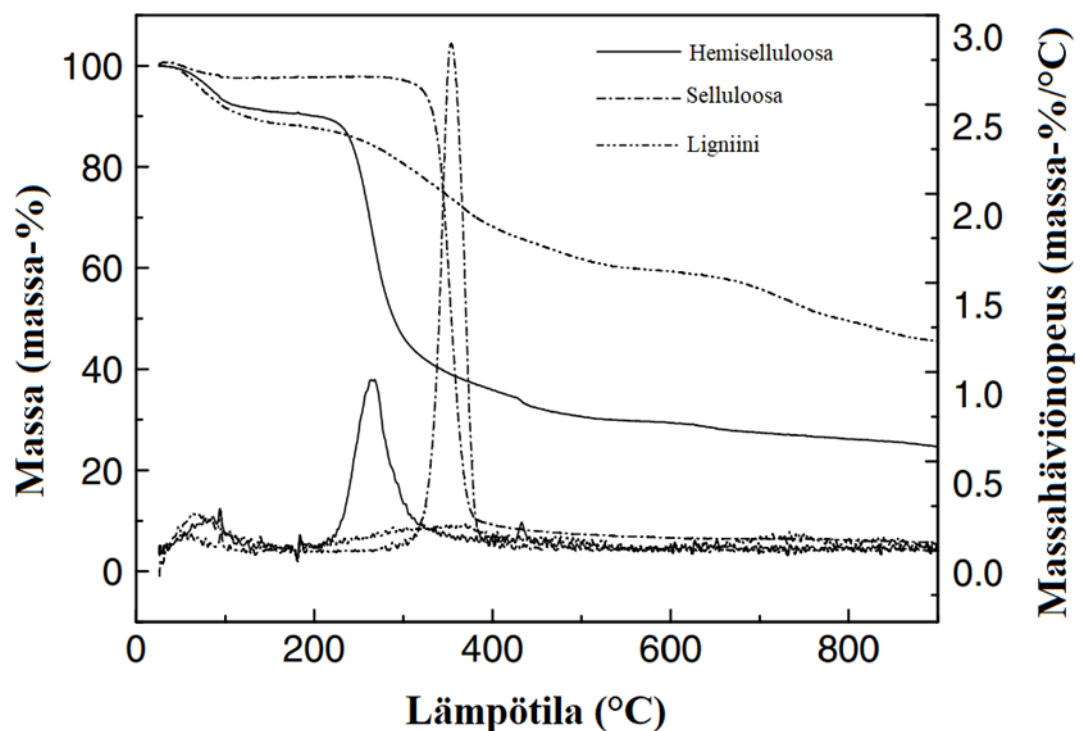
Biohiiltä valmistetaan biomassasta. Biomassaa saadaan esimerkiksi kasveista ja kasvinosista, eri puulajeista, ruokateollisuuden jätteistä sekä lannasta. Suomessa metsäteollisuudessa syntyvät jätteet kuten sahanpuru, puun kuori, hakejäte ja kierrätettävä puu ovat mainittavimpia resursseja biohiilen raaka-aineiksi. Yleisesti biomassassa on hiilivetyjä sisältävää materiaalia, joka koostuu pääasiassa hiilestä, vedystä, hapesta ja typestä. Biomassat sisältävät myös jonkin verran epäorgaanisia yhdisteitä. Niiden palamisesta jäljelle jäävän tuhkan osuus vaihtelee riippuen massasta. Lehtipuupohjaisista biomassoista muodostuu vähiten tuhkaa, ja ruoho- ja heinäkasvimassoista eniten. Tärkeimmät orgaaniset komponentit biomassassa ovat selluloosa, hemiselluloosa sekä ligniini. Selluloosa on veteen liukenematon polysakkaridi, joka toimii biomassan soluissa pääasiallisena mekaanisena tukirakenteena. Esimerkiksi puuvillan kuidut ovat lähes kokonaan puhdasta selluloosaa, kun taas puiden solurakenteessa selluloosan osuus on noin 50 %, loppuosan koostuessa hemiselluloosasta ja ligniinistä. Toisin kuin selluloosa, hemiselluloosa on vesiliukoista. Sen rakenne on haarautunut, ja sen osuus puun soluissa on noin 10-30 %. Loput 20-40 % puun solurakenteesta koostuu ligniinistä, joka on erittäin haarautunut aromaattinen polymeeri. Ligniini muodostaa puun selluloosan ja hemiselluloosan välille vahvoja sidoksia, joiden erottaminen onnistuu rikkihapolla. (Yaman 2004, s. 651-653; Suopajarvi & Fabritius 2013, s. 1192)

3.2 Biohiilen valmistus

Koska raajan biomassan ominaisuudet poikkeavat fossiilipohjaisista polttoaineista hyvinkin huomattavasti, ei sen suora käyttö koksien valmistuksessa ole kannattavaa. Ennen lisäämistä koksiin sen ominaisuuksia täytyy parantaa käyttämällä erilaisia lämpökäsittelymenetelmiä. (Suopajarvi et al. 2017b, s. 712) Tässä työssä keskitytään pyrolyysiin, eli kuivatislaukseen, joka tarkoittaa biomassan termistä hajottamista hapettomissa olosuhteissa, sekä eritoten hitaaseen pyrolyysiin ja sen vaillinaiseen asteeseen, torrefiointiin, jotka ovat keskeisimpiä tapoja valmistaa biohiiltä (Libra et al. 2011, s. 90).

Pyrolyysimenetelmät jaotellaan prosessointilämpötilan sekä lämmitysnopeuksien perusteella. Nopeassa pyrolyysissä käytettävä lämpötila vaihtelee välillä 450–550 °C ja lämmitys tapahtuu lyhyessä ajassa. Lämmitysnopeus voi olla jopa yli 100 °C/s, ja itse reaktio tapahtuu jopa alle kahdessa sekunnissa. Pyrolyysiöljyn valmistukseen liittyy myös syntyneen tuotekaasun nopea poisto reaktorista sekä sen nopea jäähdytys, jotta saadaan nestemäisen tuotteen saanto maksimoitua. Pääasiallinen tuote, jota nopealla pyrolyysillä valmistetaan, on bioöljy. Biohiiltä valmistetaan hitaalla pyrolyysillä, joka tapahtuu noin 350–750 °C:n lämpötilassa. Lämmitys on paljon hitaampaa kuin nopeassa pyrolyysissä (alle 80 °C/min), ja reaktioaika vaihtelee tunneista kuukausiin. Torrefiointi on vaillinainen muoto hitaasta pyrolyysistä. Se kestää alle kaksi tuntia, ja reaktiolämpötilat jäävät alle 300 asteeseen. Torrefioinnissa termokemiallinen konversio ja haihtumisreaktio tapahtuvat vain osittain verrattuna hitaaseen pyrolyysiin. (Nachenius et al. 2013, s. 76-79)

Biomassan sisältämät orgaaniset komponentit selluloosa, hemiselluloosa sekä ligniini kokevat koostumuksellisia muutoksia pyrolyysin aikana, kuten kuvassa 1 nähdään.



Kuva 1. Termogravimetrisellä analyysillä saadut selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin pyrolyysikäyrät (muokattu lähteestä Yang et al. 2007).

Ensimmäinen muutos, joka biomassalle tapahtuu pyrolyysireaktion edetessä ja lämpötilan noustessa, on sen massan pieneneminen. Tämä tapahtuu saavutettaessa 100 °C:n lämpötila, jolloin biomassan sisältämä vesi alkaa haihtua. 160 °C:ssa tapahtuu kideveden haihtuminen. Selluloosa-, hemiselluloosa- sekä ligniinipolymeerirakenteet alkavat hajoamaan 180 °C:ssa, jolloin muodostuu höyryjä, joista osa saattaa tiivistyä takaisin nesteeksi. Lämpötilavälillä 180–270°C reaktiot ovat endotermisiä, mutta 280 °C:n yläpuolisissa lämpötiloissa on havaittu tapahtuvan myös eksotermisiä reaktioita, joiden arvellaan johtuvan esimerkiksi höyryjen muuttumisesta koksiksi. 400 °C:ssa ja sen yläpuolella vielä toistaiseksi haihtumattomat komponentit poistuvat vähitellen ligniiniperäisestä jäännösmateriaalista. Jäljelle jää kiinteä tuote, joka sisältää suhteessa enemmän haihtumatonta kuin haihtuvaa hiiltä. Lämpötilan noustessa yli 600 °C:n kaasufaasin kondensoituvat komponentit krakkautuvat ja polymerisoituvat, mikä vähentää bioöljyn saantoa. Hitaassa pyrolyysissä, jossa tähdätään mahdollisimman hyvään biohiilen saantoon, ovat prosessille tyypillisiä ominaisuuksia erityisesti hidas lämmitysnopeus, korkea höyryn viipymäaika, sekä tarkoin määritellyt huippulämpötilat ja kokonaisreaktioajat. (Nachenius et al. 2013, s. 80-81) Huippulämpötilalla voidaan vaikuttaa biohiilen adsorptio-ominaisuuksiin, pinta-alaan, huokosrakenteeseen, sähköiseen resistiivisyyteen sekä haihtuvien komponenttien määrään hiilessä. Sillä on suuri vaikutus valmistettavan biohiilen laatuun. Otollisimmat huippulämpötilat vaihtelevat suuresti reaktiossa käytettävän biomassan laadun sekä reaktio-olosuhteiden mukaan. Esimerkiksi biomassan tuhkanpoistolla sekä kaasuvirtauksilla tai hapen tahattomalla osallistumisella reaktioon on havaittu olevan huomattava vaikutus reaktiossa syntyvän biohiilen huokoisominaisuuksiin sekä ominaispinta-alaan. Hitaalla lämmitysnopeudella taas voidaan saavuttaa jopa 10 massaprosenttia enemmän biohiiltä kuin nopeasti jopa sekunneissa tapahtuvassa pyrolyysissä. Lisäksi hidas lämmitysnopeus ehkäisee haitallista biomassapartikkeleiden kutistumista sekä rakenteen murtumista. (Antal & Grønli 2003, s. 1623-1626)

Pyrolyysiprosessi voidaan toteuttaa lukuisissa erilaisissa reaktoreissa useilla eri menetelmillä. Reaktoreihin syötettävä biomassa voi olla esimerkiksi hakkeen tai jopa kymmenien senttimetrien pituisten pölkkyjen muodossa. Prosessissa käytettävä lämpö muodostuu joko raaka-ainetta polttamalla tai se voidaan tuoda prosessiin ulkopuolelta. Lisäksi pyrolyysissä muodostuvia kaasuja voidaan kierrättää prosessissa. Reaktorit, joissa lämpö tuotetaan polttamalla osa prosessiin syötettävästä biomassasta, ovat nimeltään miiluja. Miilut ovat panostyyppisiä reaktoreita, joissa myös palamiseen

tarvittavaa ilmaa päästetään hallitusti osallistumaan prosessiin. Reaktio ei siis ole täysin hapeton. Perinteisin miilureaktori on maakuoppa tai kumppare, jonka sisäosissa hidas pyrolyysi tapahtuu. Myös modernimpia tiilestä, raudoituksella vahvistetusta betonista tai teräksestä valmistettuja miiluja on käytössä. Reaktorit panostetaan yhdellä kertaa ennen prosessia, ja kaikki valmistunut biohiili tyhjennetään reaktion loputtua. Epätäydellisen palamisen sekä huonon saannon takia miilut ovat kuitenkin varsin vähän käytettyjä tuotantomenetelmiä. Suositumpia pyrolyysireaktoreita ovat ulkoisesta lähteestä prosessointilämpönsä saavat panos- sekä jatkuvatoimiset reaktorit, kuten retortit, rumpu-uunit, ruuvireaktorit sekä monikerrosuunit. Jatkuvatoimisissa reaktoreissa biomassaa panostetaan prosessiin jatkuvasti, ja ne on yleensä jaoteltu kolmeen prosessivaiheeseen: esikuivaukseen, itse pyrolyysireaktioon sekä jäähtymykseen. Panos siirtyy prosessivaiheesta toiseen esimerkiksi painovoiman vaikutuksesta tai erityisten teräsvaunujen kyydissä. Retortit voivat olla esimerkiksi suljettuja metallisäiliöitä, tunnelimaisia kammioita tai korkeita, lieriömäisiä reaktorirakennelmia. Niille yhteistä on se, että reaktiossa käytettävä lämpö muodostetaan reaktorin ulkopuolisessa uunissa, joka siirretään joko suoraan tai reaktorin seinän läpi johtumalla pyrolyysiprosessiin. Rumpu-uuneissa pyrolyysi tapahtuu pyörivän rummun sisällä, ja ruuvireaktoreissa pyörivä ruuvi syöttää biomassaa lämmitetyn putkimaisen kammion läpi. Monikerrosuuneissa biomassa kulkeutuu alaspäin useiden päällekkäin aseteltujen pyörivien levyjen kautta kammiossa, jonka ulkokuori on eristetty. Myös uusien teknologioiden, kuten mikroaalloilla suoritettavan pyrolyysin käyttömahdollisuuksia biohiilen valmistuksessa on tutkittu. (Nachenius et al. 2013, s. 120-127; Suopajarvi 2013, s. 28-35, 41)

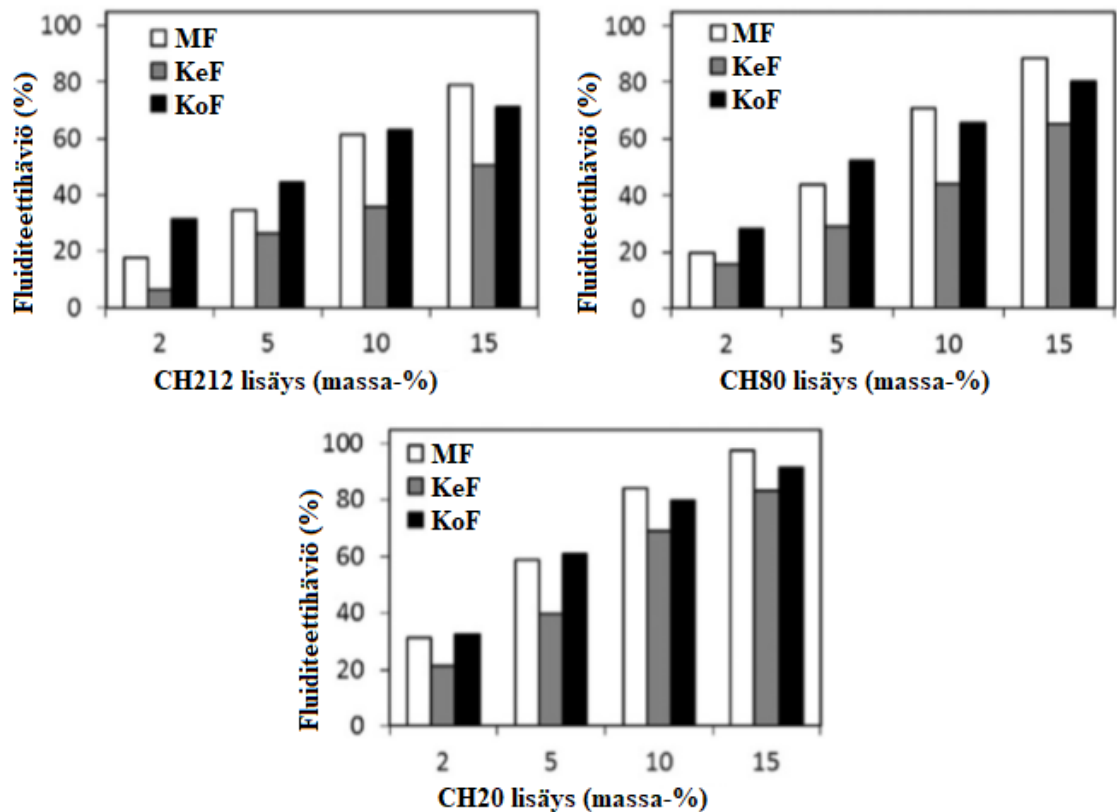
4 BIOHIILEN KÄYTTÖ KOKSISSA

Kivihiilipohjaisen koksen fysikaaliset, kemialliset sekä termiset ominaisuudet ovat välttämättömiä nykyaikaisessa täyden mittakaavan teräksenvalmistuksessa, mutta kivihiilen osittainen korvaaminen biohiilellä koksissa on kuitenkin mahdollista. Koksista aiheutuvat hiilidioksidipäästöt ovat suoraan verrannollisia valmistetun ja käytetyn koksen määriin, ja mitä enemmän kivihiilen käyttöä koksissa korvataan bioperäisillä raaka-aineilla, sen paremmin päästöjä pystytään kontrolloimaan. Biomassan käyttö koksen valmistuksessa vaikuttaa sekä valmistusprosessiin että koksen ominaisuuksiin. (Mousa et al. 2016, s. 1256-1257) Aiheesta on tehty useita tutkimuksia, ja tässä kappaleessa käydään niitä läpi case-luonteisesti. Osassa tutkimuksista raakaa biomassaa lisätään koksattavaan kivihiiliseokseen, joten näissä tapauksissa pyrolyysi tapahtuu samalla kun kivihiilikin pyrolysoituu. Tutkimusten suoritus, raaka-aineet ja menetit sekä biohiilen lisäyksestä johtuvat muutokset koksen ominaisuuksiin tuodaan esille caseja tarkastellessa. Tutkimuksissa valmistetuista biomassa-kivihiiliperäisistä kokseista käytetään myös nimitystä biokoksi.

4.1 Kaupallisen brasilialaisen biohiilen käyttö koksissa

Brasiliassa sijaitsee ainutlaatuisia, nykyaikaisia masuuneja huomattavasti pienempiä ”minimasuuneja”, joissa tuotetaan raakarautaa käyttäen pelkistimenä ainoastaan puuhiiltä (Suopajarvi 2013a, s. 6). Biohiilen tarve on valtava, ja Brasiliassa tuotetaankin sitä suuria määriä esimerkiksi puusta ja puujätteestä, suurimmilta osin alkukantaisissa miiluissa. Tätä biohiiltä myytiin ulkomaille vuonna 2004 arviolta 785 miljoonan Yhdysvaltain dollarin edestä. (Nogueira et al. 2009, s. 31, 39). Guerrero et al. (2015) tutkivat tällaisen 450 °C:ssa pyrolysoidun brasilialaisen kaupallisen puuhiilen lisäystä koksattavaan kivihiileen. He käyttivät pohjakivihiilenä kolmea australialaista ja yhdysvaltalaista, tyypillisesti metallurgisiin prosesseihin käytettävää kivihiiltä. Kivihiilet oli jaoteltu matalan, keskimääräisen sekä korkean fluiditeetin mukaan, ja partikkelikoot olivat alle 425 µm. Puuhiilipartikkelit jaoteltiin märkaseulonnalla sekä lasikuitufiltterillä kolmeen eri kokoluokkaan (212–80 µm (CH212), 80–20 µm (CH80), ja > 20 µm (CH20)). Näitä kokoluokkia he lisäsivät jokaiseen kolmeen kivihiililaatuun neljällä eri lisäysmäärällä (2, 5, 10 ja 15 massa-%), eli yhteensä he saivat 36 erilaista puuhiili-kivihiili-seosta.

Seosten reologisia ominaisuuksia tutkiakseen Guerrero et al. käyttivät Gieselerin plastometriä (ASTM D2639), jossa seoksia lämmitettiin nopeudella 3 °C/min 300 °C:sta 500 °C:een. Seosten fluiditeettia mitattiin pyörivän sekoittimen avulla. Suorittaessaan tutkimusta he huomasivat, että biohiilen lisäys kivihiiliseokseen pienentää sen fluiditeettia. Fluiditeetin pieneneminen oli sitä suurempaa, mitä pienempiä lisätyt biohiilipartikkelit olivat ja mitä enemmän biohiiltä lisättiin, kuten kuvasta 2 nähdään.



Kuva 2. Fluiditeettien prosentuaalinen pieneneminen, kun biohiiltä lisättiin kolmessa eri partikkelikoossa matalan (MF), keskimääräisen (KeF) sekä korkean (KoF) fluiditeetin koksikivihiiliseokseen (Muokattu lähteestä Guerrero et al. 2015).

Fluiditeetin pieneneminen toistui samankaltaisena jokaisessa kolmessa kivihiiliseoksessa. Tämä johtuu biohiilen suuresta ominaispinta-alasta sekä siihen liittyvästä vahvasta fysikaalisesta adsorptiokyvystä. Biohiili adsorboi kivihiilen hajoamistuotteita, mikä johtaa pehmenemislämpötilan kasvuun. Tästä syystä fluiditeetti pienenee. Mitä pienempiä lisättävät biohiilipartikkelit ovat, sitä enemmän niillä on pinta-alaa, ja sitä suurempi fluiditeettihäviö on. Tämä voi johtaa koksausprosessissa muutoksiin plastisen kerroksen termisissä ominaisuuksissa. Lisäksi tutkimuksessa

käsiteltiin biohiilen lisäyksen vaikutusta kivihiiliseoksen rakenteeseen. Tutkimukset suoritettiin valomikroskopiaa käyttäen. Niissä havaittiin, että biohiilen lisäys koksattavaan kivihiiliseokseen pienentää matriisin optista kokoa. Muutos oli sitä suurempi mitä pienempikokoista lisättävä biohiili oli. Tällä on vaikutusta koksen reaktiivisuuteen.

4.2 Bioetanolituotannosta saatavan ligniinin käyttö koksissa

Ligniiniä saadaan sivutuotteena pääasiassa sellutuotannosta, jossa sitä erotetaan selluloosasta keittämällä sellua. Nykyään myös jatkuvasti kasvava biopolttoaineteollisuus toimii ligniininlähteenä, ja on arveltu, että bioetanolin valmistuksesta saataisiin tulevaisuudessa jopa enemmän ligniiniä sivutuotteena kuin sellun valmistuksesta. (Cotana et al. 2014, s 53) Koskela et al. (2019) tutkivat bioetanolituotannosta saatavan ligniinin potentiaalia koksen valmistuksessa. He lisäsivät sekä pyrolysoimatonta että pyrolysoitua ligniiniä koksikivihiileen, joka sisälsi 62,4 % vitriniittiä. Pyrolyysin he suorittivat Entech-merkkisessä puoliputkiuunissa ja lämmitys tapahtui huoneenlämpötilasta 350 °C:een lämmitysnopeudella 5 °C/min. Ennen pyrolyysiä ligniiniä kuivattiin 40 °C:ssa. Kuivauksen aikana ligniinin kosteus laski 50-60 %:sta 5-10 %:iin. Kun pyrolyysi oli suoritettu, lisättiin sekä pyrolysoitua että pyrolysoimatonta ligniiniä kolmessa eri suhteessa koksikivihiileen: 5, 10 sekä 15 massa-%. Pohjana käytetty kivihiili jäljitteli partikkelikooltaan sekä ominaisuuksiltaan teollisen mittakaavan koksauksprosessissa käytettäviä seoksia. Ligniini-kivihiiliseokset koksattiin grafiitista valmistetussa pienen mittakaavan koksipatterissa, jota lämmitettiin huoneenlämpötilasta 1200 °C:een lämmitysnopeudella 2.5 °C/min.

Koskela et al. tutkivat valmistuneiden koksien kylmäpuristuslujuutta, reaktiivisuutta sekä huokoisuutta ja huokosjakamaa. Silmäämääräisesti ja käsin kokseja tutkiessaan he huomasivat, että koksit, joihin oli lisätty vähiten ligniiniä, olivat pintapuolisesti tarkasteltuna lujempia, ne eivät hajonneet kädellä käsiteltäessä eikä koksipartikkelien pinnalla ollut havaittavia murtumia. Kokseja, joissa ligniiniä oli enemmän, oli Koskelan et al. mukaan vaikea käsitellä, sillä pinnasta irtosi materiaalia ja yleisilme oli hauras. Koksen kylmäpuristuslujuus laski heidän tekemiensä tutkimusten mukaan huomattavasti lisättäessä ligniiniä koksikivihiileen. Mitä enemmän ligniiniä lisättiin, sitä enemmän koksi heikkeni. Referenssikoksen puristuslujuus oli 19.2 MPa, verrokkina testeistä

heikoiten suoriutuneen koksen, jonka valmistukseen oli käytetty 15 massa-% pyrolysoimatonta ligniiniä, puristuslujuus oli 1,3 MPa. Saman verran pyrolysoitua ligniiniä lisättäessä he pääsivät tulokseen 1,7 MPa. Koksen reaktiivisuus taas kasvoi heidän mukaansa sitä enemmän mitä suuremmassa määrin ligniiniä lisättiin. Sillä, oliko ligniini esipyrolysoitua vai ei, he eivät havainneet olevan suurta merkitystä koksen reaktiivisuuteen. Valomikroskoopilla koksen rakenteesta saatuja kuvia tutkittaessa huomattiin, että sekä pyrolysoidun että pyrolysoimattoman ligniinin lisäys kivihiiliseokseen aiheutti voimakasta huokoisuuden lisäystä koksen rakenteessa. Huokosten sisälle jäi sekä rakenteeseen kiinnittymättömiä ligniinihiutaleita että koksautuneita kivihiilipartikkeleita. Yleisesti kokseille suoritettujen eri osa-alueiden testien tulokset tukivat toisiaan, ja suurimmat vaikutukset, jotka testeillä saatiin tuotua esille, olivat puristuslujuuden huomattava heikkeneminen sekä reaktiivisuuden kasvu lisättäessä koksikivihiileen ligniiniä. Esipyrolysoitu ligniini vaikutti etenkin koksen lujuuteen pyrolysoimatonta ligniiniä vähemmän, ja sen käyttö olisi Koskelan et al. mukaan selkeästi kannattavampaa suuressa mittakaavassa. Syitä tälle ovat ligniinin sisältämän hiilimäärän kasvu sekä hapen ja haihtuvien komponenttien määrän väheneminen esipyrolyysin aikana.

4.3 Kraft-ligniinin ja puuhiilen käyttö koksissa

Suopajarvi et al. (2017a) käsittelivät tutkimuksessaan sekä sellutuotannosta saatavan kraft-ligniinin että pienikokoisista männyistä valmistetusta hakkeesta tehdyn puuhiilen lisäystä koksikivihiiliseokseen. Tutkimus oli samankaltainen kuin luvussa 4.2 esitetty Koskelan et al. suorittama tutkimus. Käytetyn mäntyhakkeen Suopajarvi et al. esipyrolysoivat lämmitysnopeudella 5 °C/min 600 °C:een, ja ligniiniä he kuivasivat ennen varsinaisen tutkimuksen suorittamista 105 °C:ssa 6 tuntia. Varsinainen koksauksen suoritettiin laboratoriomittakaavan uunissa lämmittämällä koksimateriaaleja 3,5 °C/min lämmitysnopeudella 1200 °C:een. Tutkimusta varten valmistettiin 12 erilaista kivihiili-biomassa-seosta, joita verrattiin kahteen erilaiseen referenssikoksiin. Referenssikoksin 1 raaka-aineseoksen irtotiheys oli 634 kg/m³, ja siihen verrattiin neljää erilaista biokoksia, joiden jokaisen valmistuksessa kivihiilen sekaan lisättiin 5 massa-% puuhiiltä eri partikkelikokoihin jauhattuna. Koot vaihtelivat välillä 45–2000 µm. Referenssikoksin 2 raaka-aineseoksen irtotiheys oli 750 kg/m³, ja siihen verrattiin kahdeksaa erilaista biokoksia, joiden valmistamiseen käytettiin erikseen kraft-ligniiniä ja puuhiiltä.

Molempia lisättiin pohjana käytetyn koksikivihiilen sekaan 2,5, 5,0, 7,5 sekä 10,0 massa-%.

Valmistettujen koksien kylmäpuristuslujuutta, reaktiivisuutta sekä yleistä koostumusta havainnoitiin tutkimuksessa. Suopajarvi et al. huomasi, että kraft-ligniinin ja puuhiilen tuhkan koostumukset erosivat huomattavasti toisistaan, ja että kraft-ligniinissä oli suuri määrä rikkiä sekä natriumia johtuen sellunvalmistusprosessissa käytettävistä kemikaaleista. Kraft-ligniinistä poistui koko koksauksen ajan huomattava määrä haihtuvia komponentteja, kun taas etukäteispyrolysoidusta puuhiilestä haihtuvien komponenttien poistuminen oli selkeästi maltillisempaa. Ligniini siis reagoi kemiallisesti koksien muodostuessa, kun taas puuhiili toimi pääasiassa inerttinä materiaalina. Erot referenssikoksien 1 ja 2 kylmäpuristuslujuuksissa olivat myös heidän mukaansa huomattavat: jälkimmäinen oli jopa 82 % lujempaa. Sen tiheys jäljitteli teollisuudessa käytettävää koksia, kun taas referenssikoksin 1 tiheys oli selkeästi alhaisempi. Kun referenssikoksiin 1 verrattiin biokoksia, jonka valmistuksessa oli käytetty puuhiiltä, havaitsivat Suopajarvi et al. että biokoksin kylmäpuristuslujuus oli samankaltainen, tai se jopa parani. Kun he vertasivat referenssikoksin 2 kylmäpuristuslujuutta biokokseihin, joiden raaka-aineina käytettiin kraft-ligniiniä sekä puuhiiltä, he huomasi, että puuhiilen lisäys ei vaikuttanut huomattavasti kylmälujuuteen, mutta ligniinin lisäys vähensi lujuutta huomattavasti etenkin lisättäessä sitä 10 massa-% koksikivihiiliseokseen. Valmistettujen biokoksien reaktiivisuus oli selkeästi korkeampi kuin referenssikoksien, ja se kasvoi sitä enemmän mitä enemmän biomassaa koksien valmistuksessa käytettiin ja mitä pienempi lisättävän massan partikkelikoko oli. Optisella mikroskopiaalla tuotettujen kuvien tutkiminen osoitti, että biomassojen lisääminen koksikivihiiliseoksiin aiheutti lopullisissa biokokseissa huokoisuutta sekä epähomogeenisuutta rakenteessa. Sekä hajoamattomia kivihiili- että ligniinipartikkeleita havaittiin koksien seassa. Tällä todettiin olevan vaikutusta koksien puristuslujuuteen.

4.4 Demineralisoidun ligniinin käyttö koksissa ja sidosaineiden vaikutus biokoksin ominaisuuksiin

Castro-Díaz et al. (2019) tutkivat, miten kraft-ligniinin ominaisuuksia voitaisiin parantaa biokoksin valmistusta ajatellen. Heidän mukaansa ligniinin demineralisointi sekä sidosaineiden käyttö koksien valmistuksessa voisivat olla mahdollisia

parannuskeinoja. Biomassan demineralisoinnilla eli sen sisältämien kivennäisaineiden vähentämisellä voidaan vähentää pyrolyysiprosessissa muodostuvan bioöljyn määrää, ja täten edistää biohiilen saantoa. Yksi menetelmä, jolla demineralisointi voidaan suorittaa, on happopesu. Castro-Díaz et al. tutkimuksessa ligniini demineralisoitiin rikkihappopesulla. Biomassan valmistuksessa käytettävillä sidosaineilla on tutkittu olevan vaikutusta koksen lujuteen sekä pyrolyysikäyttäytymiseen. Tutkimuksessa käytettiin sideaineena keltaisen jauheen muodossa ollutta fenolihartsia, joka on syntetttinen polymeeri, ja jolla on samankaltainen polyfenolinen rakenne ligniinin kanssa. Tutkimuksessa käytetty ligniini oli tumman ruskeaa ja jauhemaisessa muodossa. Valmistettujen biokoksien pohjana käytettiin energiasisällöltään vähäistä, bitumipitoista hiiltä.

Aluksi Castro-Díaz et al. torrefioivat sekä demineralisoitua että demineralisoimatonta ligniiniä putkiuunissa typpipitoisissa olosuhteissa 300 °C:ssa lämmitysnopeudella 3 °C/min yhden tunnin ajan. Torrefiointia varten ligniini puristettiin halkaisijaltaan 25 mm pelleteiksi. Torrefioinnin jälkeen pelletit murskattiin yli 1 mm partikkelikokoon. Torrefioinnin lisäksi demineralisoitua ligniiniä käsiteltiin hydrotermisesti (HTC-menetelmä) 350 °C:ssa 6 tuntia.

Kaikkia saatuja biohiiliä analysoitiin tutkimuksissa termogravimetrisesti. Tuloksista voitiin havaita, että demineralisointi vähentää selkeästi tuhkan määrää ligniinissä. Kun demineralisoitua ligniiniä vielä pyrolisoitiin hydrotermisesti, kasvoi hiilen määrä huomattavasti, jopa suuremmaksi kuin verrokkikoksen valmistukseen käytettävän kivihiilen hiilipitoisuus oli. Reaktiivisuuden testausta varten valmistettuja biohiiliä pyrolysoitiin vielä 1000 °C:ssa. Demineralisoidun, hydrokarbonisoidun hiilen reaktiivisuus oli testien mukaan paljon korkeampi kuin verrokkikoksen, eli käyttö masuunissa on haastavaa. Myös huokoisuus oli aivan liian korkea, jopa yli 20-kertainen verrokkikoksiin nähden.

Sideaineen tutkimista varten Castro-Díaz et al. valmistivat pyrolysoimalla 1050 °C:ssa biokoksia, joka sisälsi 70 massa-% kivihiiltä, 24 massa-% ligniiniä sekä 6 massa-% sideainetta, tässä tapauksessa fenolihartsia. Kalliin hinnan takia sideainetta ei ole kannattavaa käyttää suuria määriä, ja he havaitsivat sideaine-ligniini-suhteen 1:4 olevan optimaalinen viskoelastiset- sekä laajentumis- ja kutistumisominaisuudet huomioon ottaen. Seoksen fluiditeetti silti laski huomattavasti verrattuna pelkkään kivihiileen.

Tutkimukset osoittivat, että käytettäessä sideainetta kannattaa suosia torrefioitua ligniiniä mieluummin kuin raakaa ligniiniä. Torrefiointi kasvattaa ligniinin huokoisuutta, joten ligniinin ja sideaineen välinen reaktiopinta-ala kasvaa, jolloin seokseen muodostuu vahvempia sidoksia. Tämä on tärkeää tarkastellessa mekaanista lujuutta, joka on yksi suurimmista ongelmista biokokseihin liittyen. Lisäksi torrefioidun massan hiilipitoisuus on selkeästi korkeampi kuin raan massan. Kivihiilestä, ligniinistä ja sideaineesta valmistetun biokoksin mekaanista lujuutta tutkittiin testillä, jossa biokoksia sekä verrokkikoksia asetettiin sylinterien sisään. Sekaan laitettiin metallisia kuulalaakereita, ja sylinterejä pyöritettiin 800 kierrosta nopeudella 25 rpm. Pyörytyksen jälkeen syntyneet partikkelit jaettiin kolmeen eri kokoluokkaan. Lujuustestistä Castro-Díaz et al. havaitsivat, että biokoksit, joissa käytettiin sideainetta, olivat mekaanisesti jopa vahvempia kuin verrokkikoksi. Sideaineen käyttö biokoksissa myös pienensi reaktiivisuutta verrattuna biokokseihin, joissa sideainetta ei käytetty, mutta reaktiivisuus oli silti jopa kaksinkertainen tavalliseen koksiin nähden.

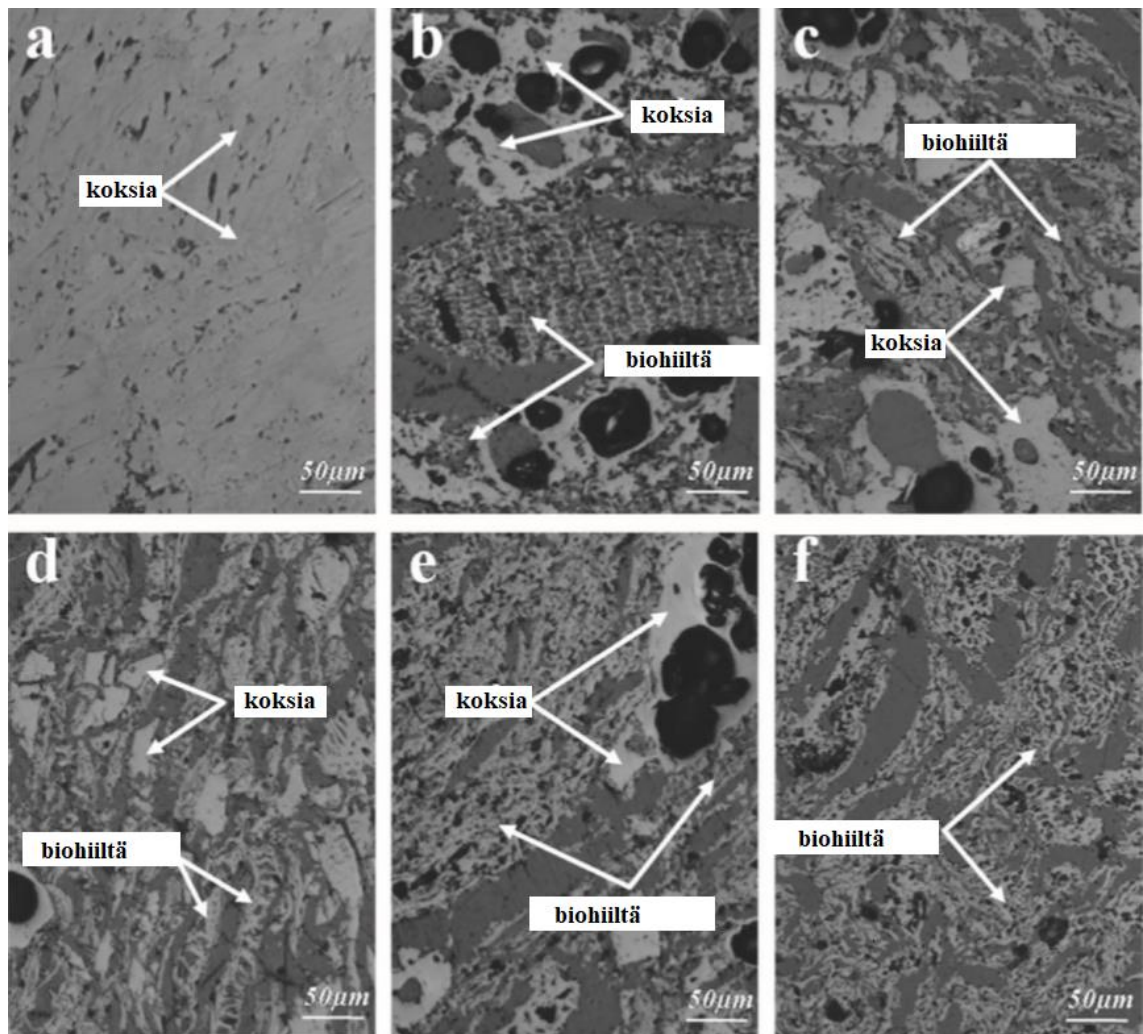
4.5 Maissin käyttö sintrauskoksissa

Sintraus on yksi tapa esiprosessoida masuuniin raaka-aineena käytettävää rautamalmia. Fan et al. (2015) tutkivat maissin korsista ja kivihiilestä valmistetun biokoksin vaikutuksia sintraukseen. Sintrausprosessi tapahtuu sintraamossa, jossa rautamalmi, dolomiitti, kalkkikivi sekä sammutettu kalkki reagoivat terästeollisuuden prosessien palautteiden sekä kuona-aineiden kanssa. Koksi toimii prosessissa polttoaineena.

Fan et al. valmistivat tutkimuksessaan biokoksia maissi-kivihiili-seoksesta, josta he puristivat huoneenlämpötilassa 10 mm pitkiä pellettejä. Pelletit pyrolysoitiin sähkötoimisessa kuilu-uunissa. Uuni lämmitettiin kahdessa osassa, aluksi lämmitysnopeudella 25 °C/min 500 °C:een ja tämän jälkeen samalla nopeudella 700 °C:een. Tutkimuksen raaka-aineiden ja tuotteiden mikrorakennetta he tutkivat optisella mikroskoopilla, ja syttymis- ja palamislämpötiloja DSC-kalorimetrillä. Itse tutkimuksen sintrausosio tapahtui laboratoriossa pienikokoisessa sintrausuunissa noin 1050 °C:n lämpötilassa. He testasivat sintrausta ensin seoksilla, joissa maissi-kivihiiliseoksesta valmistettua biokoksia ja terästeollisuudessa käytettävää koksimursketta ei ollut sekoitettu mekaanisesti. Eroavien palamislämpötilojen takia eri materiaalit palavat eri nopeuksilla, mikä aiheuttaa vaihtelevuutta sintterin laadussa, sillä maissinkorsien syttymis- ja palamislämpötilat ovat alhaisempia ja palamisaika lyhyempi

kuin kivihiilellä. Täten Fan et al. päätyivät valmistamaan koksimurskasta ja maissi-kivihiili-biokoksista tasaisemman koostumuksen omaavaa ”koksi-biokoksia”. Näitä seoksia he valmistivat neljää erilaista laatua: koksimurskaan sekoitettiin 20, 40, 60 sekä 80 massa-% biokoksia.

Tutkiessaan seoksia Fan et al. huomasivat, että ainesosien rakenteet liittyivät selkeästi toisiinsa. Kuvassa 3 on havainnollistettu valmistettujen biokoksien mikroskooppista rakennetta. Syttymislämpötila oli yhtäläinen koko seokselle, toisin kuin mekaanisesti sekoitetussa seoksessa. Tämä on olennainen ominaisuus sintrausprosessille tärkeän sitoja-aineen, kalsiumferriitin muodostumisen kannalta, joka tarvitsee riittävän korkealämpötilaisen ja yhtäläisen palamisreaktion muodostuakseen. He pääsivät tutkimuksessaan tulokseen, että 40-60 massa-% biokoksia sisältävän koksen lisäys olisi optimaalinen sintrausprosessille: se nopeuttaisi sintrausprosessia huomattavasti, mutta ei vaikuttaisi sintterin saantoon, eikä alentaisi sintterin ominaisuuksia merkittävästi. Lisäksi tutkimuksessa havaittiin, että biokoksin lisäys vähensi sintrausprosessin typpidioksidipäästöjä.



Kuva 3. Valmistettujen biokoksen mikrorakenne: (a) verrokkikoksi; (b) biokoksi, jossa 20 % maissibiohiiltä; (c) biokoksi, jossa 40 % maissibiohiiltä; (d) biokoksi, jossa 60 % maissibiohiiltä; (e) biokoksi, jossa 80 % maissibiohiiltä; (f) maissibiokoksi (Muokattu lähteestä Fan et al. 2015).

4.6 Mäntybiomassan käyttö koksissa ja lämmitysnopeuden vaikutus biokoksin fluiditeettiin

Kokonya et al. (2013) tutkivat, miten lämmitysnopeus pyrolyysissä vaikuttaa biokoksin fluiditeettiin. Useat tutkimukset jo ennen tätä ovat todistaneet, että koksauksen lämmitysnopeutta kasvattamalla lisää koksattavan kivihiilen fluiditeettia. Biomassojen ja biohiilten käyttö koksin valmistuksessa taas pienentää fluiditeettia, millä on todettu olevan negatiivinen vaikutus valmistettavan koksin rakenteeseen ja lujuuteen.

Kokonya et al. valmistivat tutkimuksissaan laboratorioissa kahdesta eri kivihiililaadusta sekä mäntybiomassasta biokoksia. He käyttivät mäntyä kahdessa eri partikkelikoossa,

yli 500 μm sekä alle 500 μm , ja testasivat myös biomassan esitorrefioinnin vaikutusta. Biomassa-koksikivihiiliseosten pyrolysointia testattiin erilaisilla lämpötilalämmitysnopeusvariaatioilla. Lämmitysnopeuden optimoimista varten seoksia lämmitettiin kolmessa eri lämmitysvaiheessa. Ensimmäinen vaihe käsitti lämmityksen huoneenlämpötilasta 330 °C:een lämmitysnopeudella 180 °C/min, toisessa vaiheessa seosta lämmitettiin 330 °C:sta pehmenemislämpötila-alueelle nopeuksilla 6 °C/min, 10 °C/min sekä 20 °C/min (nopean lämmityksen vaihe), ja kolmannessa vaiheessa seos lämmitettiin lämmitysnopeudella 3 °C/min 500 °C:een. Lisäksi testattiin, voisiko kaksivaiheinen lämmitys parantaa biokoksin fluidisia ominaisuuksia. Näissä testeissä seosta lämmitettiin aluksi 10 °C/min pehmenemislämpötila-alueelle, jonka jälkeen se jäähdytettiin jäähdytysnopeudella 50 °C/min takaisin huoneenlämpötilaan. Lopuksi varsinainen koksaus suoritettiin hitaasti 500 °C:een.

Kokonyan et al. tutkimusten tulokset osoittivat, että mitä nopeammin koksaussuosta lämmitetään, sitä korkeampi seoksen fluiditeetti on. Tulosten mukaan nopeaa lämmitystä on optimaalisinta jatkaa lähelle lämpötilaa, jossa maksimifluiditeetti saavutetaan. Tämän korkeammalle nopeaa lämmitystä ei ole suotuisaa jatkaa, sillä se laskee fluidisen materiaalin määrää ja huonontaa koksin laatua. Tuloksista voidaan havaita selkeästi se, että mitä enemmän biomassaa seokseen lisättiin, sitä enemmän fluiditeetti pieneni. Tutkimuksen mukaan yli 20 massa-%:n biomassan lisäys seokseen aiheuttaisi sen, että koksaussuussa jouduttaisiin käyttämään sellaisia lämmitysnopeuksia, jotka eivät ole saavutettavissa teollisten koksiuunien lämmönsiirtonopeuksilla. Biomassan esitorrefioinnilla ei havaittu olevan huomattavasti vaikutusta fluiditeettiin, joten esitorrefiointi on enemmän kuin suotavaa, jotta biokoksin irtotiheys ja täten myöskin saanto saadaan korkealle tasolle. Kaksivaiheisesta lämmityksestä ei havaittu olevan hyötyä koksausprosessille. Myös koksausksen hiilidioksidipäästöjä tarkkailtiin tutkimuksessa, ja havaittiin että kun koksaussuoksessa oli 10 massa-% biomassaa, pienenivät hiilidioksidipäästöt 3 % verrattuna perinteiseen koksin valmistukseen. 15 massa-% käytön taas arveltiin johtavan 5 % päästöjen alenemiseen.

Koska tutkimuksessa käytetyt, hyväksi havaitut korkeat lämmitysnopeudet eivät ole mahdollisia teollisen mittakaavan koksausuunissa, esittivät Kokonya et al. vaihtoehdoksi että korkeilla lämmitysnopeuksilla voitaisiin käytännössä aluksi valmistaa puolikoksia tähän suunnitelluilla lämmitysjärjestelmillä, joka sitten syötettäisiin varsinaiseen koksausuuniin.

5 YHTEENVETO

Biomassasta pyrolysoimalla valmistetun biohiilen käytöstä koksien raaka-aineena on suoritettu paljon laboratoriomittakaavan tutkimuksia. Tutkimuksissa on käytetty laajasti erilaisia biomassoja, joista tässä työssä keskityttiin etenkin puupohjaisiin massoihin ja ligniiniin. Biohiiliperäisen koksien käyttöä on tutkittu erityisesti masuuniprosessin näkökulmasta, mutta myös ferrokromin valmistus sekä sintraus ovat prosesseja, joissa biokoksia voidaan hyödyntää.

Terästeollisuudessa käytettävältä koksilta vaaditaan useita erilaisia kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Koksien koostumuksen täytyy olla tarpeeksi luja, jotta se voi toimia tukirakenteena esimerkiksi masuuniprosessissa, ja samalla sen reaktio-ominaisuuksien täytyy olla oikeanlaiset, jotta pelkistysreaktiot onnistuvat ja lämpöä syntyy tarpeeksi. Tässä kandidaatintyössä käsiteltyjen tutkimusten perusteella voidaan sanoa, että biohiilen käyttö koksien raaka-aineena vaikuttaa huomattavasti koksien ominaisuuksiin. Biohiilen lisäys koksattavaan kivihiiliseokseen pienentää sen fluiditeettia. Fluiditeetin pieneneminen on sitä suurempaa, mitä pienempiä lisätyt biohiilipartikkelit ovat ja mitä enemmän biohiiltä lisätään. Tämä voi johtaa koksausprosessissa muutoksiin plastisen kerroksen termisissä ominaisuuksissa, mikä heikentää syntyvän koksien laatua. Tutkimuksissa havaittiin myös yhteisesti, että koksien kylmäpuristuslujuus laskee, kun valmistuksessa käytetään kivihiiltä. Myös tämä lujuuden heikkeneminen on sitä huomattavampaa mitä enemmän biohiiltä käytetään. Lisäksi biohiilen käyttö aiheuttaa huokoisuuden kasvamista sekä epähomogeenisuutta koksien mikrorakenteessa, mikä osaltaan myös heikentää koksia. Hiilidioksidipäästöt pienenevät selkeästi, esimerkiksi kun koksien valmistuksessa käytetään 10 % mäntyperäistä biomassaa, on arvioitu, että päästöt vähenisivät noin 3 % perinteiseen koksienvalmistukseen verrattuna, mikä on suuressa mittakaavassa jo huomattava parannus nykyiseen.

Biokoksien ominaisuudet ovat saatavilla olevien tutkimustulosten valossa heikompia verrattuna perinteisellä menetelmällä ainoastaan kivihiilestä valmistettuun koksiin. Näitä ominaisuuksia voidaan kuitenkin parantaa erilaisilla esikäsittelymenetelmillä ja lisäaineilla. Myös raan biomassan lisäystä koksaussuokseen on testattu, mutta esipyrolysoidun massan käyttö on selvästi kannattavampaa. Etenkin vaikutukset koksien lujuuden heikkenemiseen ovat pyrolysoidulla biohiilellä vähäisemmät. Haitallista

fluiditeetin pienenemistä voidaan vähentää kasvattamalla biokoksin valmistusprosessin lämmitysnopeutta. Myös erilaiset sideaineet parantavat biokoksin mekaanista lujuutta sekä vähentävät reaktiivisuutta. Biomassan demineralisoinnilla eli sen sisältämien kivennäisaineiden vähentämisellä taas voidaan vähentää pyrolyysissä syntyvän bioöljyn määrää ja täten parantaa biokoksin saantoa.

Biohiilen valmistukseen käytettävää biomassaa on saatavilla useista eri lähteistä, ja erilaisilla biomassoilla on omanlaisensa vaikutukset biokoksin ominaisuuksiin, joskin nämä vaikutukset ovat tässä työssä käytettyjen tutkimusten perusteella hyvinkin samankaltaisia. Esimerkiksi sekä kaupallisesti valmistettua että eri bioteollisuuden sivuvirroista saatavaa biomassaa on mahdollista hyödyntää koksausprosessissa. Suomessa etenkin metsäteollisuus tarjoaa laajat mahdolliset ympäristöystävällisemmän koksin valmistukselle. Teollisen mittakaavan biokoksin valmistus ei kuitenkaan toistaiseksi ole vielä taloudellisesti eikä prosessin toimivuuden kannalta kannattavuudeltaan optimaalisin vaihtoehto, joten aihe vaatii lisää tutkimusta sekä eri prosessiteknisten alojen välistä tiivistä yhteistyötä.

LÄHDELUETTELO

Andrei, V. & Constantin, N., 2015. Experimental research on quality features of metallurgical coke. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 85, 8 s.

Antal, M.J. & Grønli, M., 2003. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. Industrial & Engineering Chemistry Research, 42(8), S. 1619-1640.

Castro-Díaz, M., Vega, M.F., Díaz-Faes, E., Barriocanal, C., Musa, U. & Snape, C., 2019. Evaluation of demineralized lignin and lignin-phenolic resin blends to produce biocoke suitable for blast furnace operation. Fuel, 258, 116125.

Cotana, F., Cavalaglio, G., Nicolini, A., Gelosia, M., Coccia, V., Petrozzi, A. & Brinchi, L., 2014. Lignin as Co-product of Second Generation Bioethanol Production from Ligno-cellulosic Biomass. Energy Procedia, 45, S. 52-60.

Davis, B H. & Hower, J., 2012. Chapter 19: Coal Technology for Power, Liquid Fuels, and Chemicals. Teoksessa: Kent, J A. (toim.) Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology. 12. painos. New York: Springer Science + Business Media, S. 749-806. ISBN 978-1-4614-4258-5

Díez, M.A., Alvarez, R. & Barriocanal, C., 2002. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for coke making. International Journal of Coal Geology, 50(1), S. 389-412.

Fan, X., Ji, Z., Gan, M., Chen, X., Yin, L. & Jiang, T., 2015. Characteristics of Prepared Coke–biochar Composite and Its Influence on Reduction of NO_x Emission in Iron Ore Sintering. ISIJ International, 55(3), S. 521-527.

Geerdes, M., Chaigneau, R., Kurunov, I., Lingiardi, O. & Ricketts, J., 2015. Modern Blast Furnace Ironmaking: An Introduction. Kolmas painos. Amsterdam: IOS Press, 218 s. ISBN 978-1-61499-498-5

Guerrero, A., Díez, M.A. & Borrego, A.G., 2015. Influence of charcoal fines on the thermoplastic properties of coking coals and the optical properties of the semicoke. International Journal of Coal Geology, 147-148, S. 105-114.

Gray, R J., 1989. Chapter 9: Coal to coke conversion. Teoksessa: Marsh H. (toim.) Introduction to carbon science. Cornwall: Hartnoll Ltd, S. 285-321. ISBN 0-408-03837-3

Kokonya, S., Castro-Díaz, M., Barriocanal, C. & Snape, C. E., 2013. An investigation into the effect of fast heating on fluidity development and coke quality for blends of coal and biomass. Biomass and Bioenergy, 56, S. 295-306.

Koskela, A., Suopajarvi, H., Mattila, O., Uusitalo, J. & Fabritius, T., 2019. Lignin from Bioethanol Production as a Part of a Raw Material Blend of a Metallurgical Coke. Energies, 12(8), art. no. 1533.

Lehmann, J. & Joseph, S., 2009. Biochar for environmental management: science and technology. London: Earthscan, 416 s. ISBN 978-1-84407-658-1

Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Titirici, M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J. & Emmerich, K., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. Biofuels, 2(1), S. 71-106.

Mandova, H., Leduc, S., Wang, C., Wetterlund, E., Patrizio, P., Gale, W. & Kraxner, F., 2018. Possibilities for CO₂ emission reduction using biomass in European integrated steel plants. Biomass and Bioenergy, 115, S. 231-243.

Mousa, E., Wang, C., Riesbeck, J. & Larsson, M., 2016. Biomass applications in iron and steel industry: An overview of challenges and opportunities. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 65, S. 1247-1266.

Nachenius, R. W., Ronsse, F., Venderbosch, R. H. & Prins, W., 2013. Chapter 2: Biomass Pyrolysis. Teoksessa: Murzin D. Y. (toim.) Advances in Chemical Engineering. Painos 42. San Diego: Academic Press, S. 75-139. ISBN 978-0-12-386505-2

Nogueira, L. A. H., Coelho, S. T. & Uhlig, A., 2009. Sustainable Charcoal Production in Brazil [verkkodokumentti]. Saatavissa: <http://www.fao.org/3/i1321e/i1321e04.pdf> [viitattu 24.2.2020].

Suopajarvi, H., 2013a. Biomaterian prosessointitavat: esikäsittelyt, termokemiallinen konversio ja käyttö masuunissa. BioReducer: Biomateriapohjaisen pelkistysaineen mahdollisuudet 2013, Oulun yliopisto, Prosessimetallurgian laboratorio

Suopajarvi, H., 2013b. Biomateriapohjaisten ja vaihtoehtoisten raaka-aineiden saatavuusselvitys. BioReducer: Biomateriapohjaisen pelkistysaineen mahdollisuudet 2013, Oulun yliopisto, Prosessimetallurgian laboratorio

Suopajarvi, H., Dahl, E., Kemppainen, A., Gornostayev, S., Koskela, A. & Fabritius, T., 2017a. Effect of charcoal and Kraft-lignin addition on coke compression strength and reactivity. *Energies*, 10 (11), art. no. 1850.

Suopajarvi, H. & Fabritius, T., 2013. Towards More Sustainable Ironmaking—An Analysis of Energy Wood Availability in Finland and the Economics of Charcoal Production. *Sustainability*, 5(3), S. 1188-1207.

Suopajarvi, H., Kemppainen, A., Haapakangas, J. & Fabritius, T., 2017b. Extensive review of the opportunities to use biomass-based fuels in iron and steelmaking processes. *Journal of Cleaner Production*, 148, S. 709-734.

Suopajarvi, H., Pongrácz, E. & Fabritius, T., 2013. The potential of using biomass-based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, S. 511-528.

Teräskirja, 2014. 9. painos. Porvoo: Metallinjalostajat ry, Bookwell Oy, 112 s. ISBN 978-952-238-120-0

Yaman, S., 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45(5), S. 651-671.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H. & Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12), S. 1781-1788.

Ye, L., Peng, Z., Wang, L., Anzulevich, A., Bychkov, I., Kalganov, D., Tang, H., Rao, M., Li, G. & Jiang, T., 2019. Use of Biochar for Sustainable Ferrous Metallurgy. JOM, 71(11), S. 3931-3940.